Customer No. 28289

Application No. Not Yet Assigned Paper Dated: July 17, 2003

In Reply to USPTO Correspondence of N/A

Attorney Docket No. 1217-031347

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Application No. : Not Yet Assigned

Applicants : Masayuki MATSUDA et al.

Filed : Concurrently Herewith

Title : COATING LIQUID FOR FORMING

TRANSPARENT CONDUCTIVE FILM, SUBSTRATE WITH TRANSPARENT

CONDUCTIVE FILM, AND DISPLAY DEVICE

MAIL STOP PATENT APPLICATION Commissioner for Patents P. O. Box 1450 Alexandria, VA 22313-1450

CLAIM FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. §119

Sir:

Attached hereto is a certified copy of Japanese Patent Application No. 2002-210027, which corresponds to the above-identified United States application and which was filed in the Japanese Patent Office on July 18, 2002.

The priority benefits provided by Section 119 of the Patent Act of 1952 are claimed for this application.

Respectfully submitted,

WEBB ZIESENHEIM LOGSDON ORKIN & HANSON, P.C.

Βv

Kent E. Baldauf, Sr. Registration No. 25,826 Attorney for Applicants 700 Koppers Building 436 Seventh Avenue

Pittsburgh, Pennsylvania 15219-1818

Telephone: 412-471-8815 Facsimile: 412-471-4094

E-mail: webblaw@webblaw.com

日本国特許庁 JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日

Date of Application:

2002年 7月18日

出 願 番 号

Application Number:

特願2002-210027

[ST.10/C]:

[JP2002-210027]

出 願 人 Applicant(s):

触媒化成工業株式会社

2003年 6月18日

特許庁長官 Commissioner, Japan Patent Office



【書類名】 特許願

【整理番号】 P02374-010

【提出日】 平成14年 7月18日

【あて先】 特許庁長官 殿

【発明者】

【住所又は居所】 福岡県北九州市若松区北湊町13番2号 触媒化成工業

株式会社 若松工場内

【氏名】 松田政幸

【発明者】

【住所又は居所】 福岡県北九州市若松区北湊町13番2号 触媒化成工業

株式会社 若松工場内

【氏名】 熊 沢 光 章

【発明者】

【住所又は居所】 福岡県北九州市若松区北湊町13番2号 触媒化成工業

株式会社 若松工場内

【氏名】 石原庸一

【発明者】

【住所又は居所】 福岡県北九州市若松区北湊町13番2号 触媒化成工業

株式会社 若松工場内

【氏名】 平 并 俊 晴

【発明者】

【住所又は居所】 福岡県北九州市若松区北湊町13番2号 触媒化成工業

株式会社 若松工場内

【氏名】 小松 通郎

【特許出願人】

【識別番号】 000190024

【氏名又は名称】 触媒化成工業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100081994

【弁理士】

【氏名又は名称】 鈴 木 俊一郎

【選任した代理人】

【識別番号】 100103218

【弁理士】

【氏名又は名称】 牧 村 浩 次

【選任した代理人】

【識別番号】 100107043

【弁理士】

【氏名又は名称】 高 畑 ちより

【選任した代理人】

【識別番号】 100110917

【弁理士】

【氏名又は名称】 鈴 木 亨

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 014535

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9815952

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 透明導電性被膜形成用塗布液、および透明導電性被膜付基材、 表示装置

【特許請求の範囲】

【請求項1】

平均粒子径が1~200nmである導電性微粒子と、

平均粒子径が4~200nmであるシリカ粒子と

極性溶媒とを含むことを特徴とする透明導電性被膜形成用塗布液。

【請求項2】

前記シリカ粒子が、平均連結数で2~10個鎖状に連結した鎖状シリカ粒子群であることを特徴とする請求項1に記載の透明導電性被膜形成用塗布液。

【請求項3】

前記シリカ粒子のアルカリの含有量がM(M:アルカリ金属)換算で1000 ppm以下の範囲にあることを特徴とする請求項1または2に記載の透明導電性 被膜形成用塗布液。

【請求項4】

前記導電性微粒子(WA)とシリカ粒子(WB)との重量比(WB)/(WA)が0.01~0.4の範囲にあることを特徴とする請求項1~3のいずれかに記載の透明導電性被膜形成用塗布液。

【請求項5】

前記導電性微粒子がAu、Ag、Pd、Pt、Rh、Ru、Cu、Fe、Ni、Co、Sn、Ti、In 、Al 、Ta 、Sbからなる群から選ばれる1種または2種以上の金属からなる金属微粒子であることを特徴とする請求項 $1\sim4$ のいずれかに記載の透明導電性被膜形成用塗布液。

【請求項6】

基材と、

基材上の平均粒子径が1~200nmの導電性微粒子と平均粒子径が4~200nmであるシリカ粒子および/またはシリカ粒子が平均連結数で2~10個鎖状に連結したシリカ粒子群とを含む透明導電性微粒子層と、

該透明導電性微粒子層上に設けられ、該透明導電性微粒子層よりも屈折率が低い透明被膜とからなることを特徴とする透明導電性被膜付基材。

【請求項7】

前記透明導電性被膜付基材で構成された前面板を備え、透明導電性被膜が該前面板の外表面に形成されていることを特徴とする表示装置。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の技術分野】

本発明は、導電性微粒子とシリカ粒子と極性溶媒とを含むことを特徴とする透明導電性被膜形成用塗布液に関する。

また、本発明は、基材と、基材上の導電性微粒子とシリカ粒子とを含む透明導電性微粒子層と、該透明導電性微粒子層上に設けられ、該透明導電性微粒子層よりも屈折率が低い透明被膜とからなる透明導電性被膜付基材、および該透明導電性被膜付基材で構成された前面板を備え、透明導電性被膜が該前面板の外表面に形成されている表示装置に関する。

[0002]

【発明の技術的背景】

従来より、陰極線管、蛍光表示管、液晶表示板などの表示パネルのような透明 基材の表面の帯電防止および反射防止を目的として、これらの表面に帯電防止機 能および反射防止機能を有する透明被膜を形成することが行われていた。

ところで、陰極線管などから放出される電磁波が人体に及ぼす影響が、最近問題にされており、従来の帯電防止、反射防止に加えてこれらの電磁波および電磁波の放出に伴って形成される電磁場を遮蔽することが望まれている。

[0003]

これらの電磁波などを遮蔽する方法の一つとして、陰極線管などの表示パネルの表面に電磁波遮断用の導電性被膜を形成する方法がある。しかし、従来の帯電防止用導電性被膜であれば表面抵抗が少なくとも $10^7\Omega$ /口程度の表面抵抗を有していれば十分であるのに対し、電磁遮蔽用の導電性被膜では $10^2\sim10^4\Omega$ /口のような低い表面抵抗を有することが求められていた。

[0004]

このように表面抵抗の低い導電性被膜を、従来のSbドープ酸化錫またはSnドープ酸化インジウムのような導電性酸化物を含む塗布液を用いて形成しようとすると、従来の帯電防止性被膜の場合よりも膜厚を厚くする必要があった。しかしながら、導電性被膜の膜厚は、10~200m程度にしないと反射防止効果は発現しないため、従来のSbドープ酸化錫またはSnドープ酸化インジウムのような導電性酸化物では、表面抵抗が低く、電磁波遮断性に優れるとともに、反射防止にも優れた導電性被膜を得ることが困難であるという問題があった。

[0005]

また、低表面抵抗の導電性被膜を形成する方法の一つとして、Agなどの金属 微粒子を含む導電性被膜形成用塗布液を用いて基材の表面に金属微粒子含有被膜を形成する方法がある。この方法では、金属微粒子含有被膜形成用塗布液としてコロイド状の金属微粒子が極性溶媒に分散したものが用いられている。このような塗布液では、コロイド状金属微粒子の分散性を向上させるために、金属微粒子表面がポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドンまたはゼラチンなどの有機系安定剤で表面処理されている。しかしながら、このような金属微粒子含有被膜形成用塗布液を用いて形成された導電性被膜は、被膜中で金属微粒子同士が安定剤を介して接触するため、粒界抵抗が大きく、被膜の表面抵抗が低くならないことがあった。このため、製膜後、400℃程度の高温で焼成して安定剤を分解除去する必要があるが、安定剤の分解除去をするため高温で焼成すると、金属微粒子同士の融着や凝集が起こり、導電性被膜の透明性やヘーズが低下するという問題もあった。

[0006]

さらに従来のAg等の金属微粒子を含む透明導電性被膜では、金属が酸化されたり、イオン化による粒子成長したり、また場合によっては腐食が発生することがあり、塗膜の導電性や光透過率が低下し、表示装置が信頼性を欠くという問題があった。

さらに、透明導電性被膜は、基材との密着性や強度の向上も求められている。

[0007]

本発明者等は、このような従来技術にともなう問題点を解消すべく鋭意検討した結果、金属微粒子からなる透明導電性微粒子層にシリカ粒子を配合することにより、得られる透明導電性被膜は基材との密着性や強度に優れ、さらに低表面抵抗になることを見出して本発明を完成するに至った。

[0008]

【発明の目的】

本発明は、低表面抵抗で、帯電防止性および電磁遮蔽性に優れるとともに、膜の強度や基材との密着性に優れた透明導電性被膜を形成しうる透明導電性被膜形成用塗布液および該透明導電性被膜が形成された表示装置を提供することを目的としている。

[0009]

【発明の概要】

本発明に係る透明導電性被膜形成用塗布液は、平均粒子径が1~200nmである導電性微粒子と、平均粒子径が4~200nmであるシリカ粒子と極性溶媒とを含むことを特徴としている。

前記シリカ粒子が、平均連結数で2~10個鎖状に連結したシリカ粒子群であることが好ましい。

[0010]

前記シリカ粒子のアルカリの含有量がM(M:アルカリ金属)換算で1000 ppm以下の範囲にあることが好ましい。

前記導電性微粒子 (WA) とシリカ粒子 (WB) との重量比 (WB) / (WA) が $0.01\sim0.4$ の範囲にあることが好ましい。

前記導電性微粒子がAu、Ag、Pd、Pt、Rh、Ru、Cu、Fe、Ni、Co、Sn、Ti、In、Al、Ta、Sbなどの金属から選ばれる1種または2種以上の金属からなる金属微粒子であることが好ましい。

[0011]

本発明に係る透明導電性被膜付基材は、基材と、基材上の平均粒子径が1~2 00nmの導電性微粒子と平均粒子径が4~200nmであるシリカ粒子および /またはシリカ粒子が2~10個鎖状に連結したシリカ粒子群とを含む透明導電性微粒子層と、該透明導電性微粒子層上に設けられ、該透明導電性微粒子層より も屈折率が低い透明被膜とからなることを特徴としている。

[0012]

本発明に係る表示装置は、前記透明導電性被膜付基材で構成された前面板を備 え、透明導電性被膜が該前面板の外表面に形成されていることを特徴としている

[0013]

【発明の具体的説明】

以下、本発明について具体的に説明する。

透明導電性被膜形成用塗布液

まず、本発明に係る透明導電性被膜形成用塗布液について説明する。

本発明に係る透明導電性被膜形成用塗布液は、平均粒子径が1~200nmである導電性微粒子と、平均粒子径が4~200nmであるシリカ粒子と極性溶媒とを含むことを特徴としている。

[導電性微粒子]

本発明で用いられる導電性微粒子は、Au、Ag、Pd、Pt、Rh、Ru、Cu、Fe、Ni、Co、Sn、Ti、In、Al、Ta、Sbなどの金属から選ばれる1種または2種以上の金属からなる金属微粒子であることが好ましい。2種以上の金属からなる金属微粒子としてはAu-Cu、Ag-Pt、Ag-Pd、Au-Pd、Au-Rh、Pt-Pd、Pt-Rh、Fe-Ni、Ni-Pd、Fe-Co、Cu-Co、Ru-Ag、Au-Cu-Ag、Ag-Cu-Pt、Ag-Cu-Pd、Ag-Au-Pd、Au-Rh-Pd、Ag-Pt-Pd、Ag-Pt-Rh、Fe-Ni-Pd、Fe-Co-Pd、Cu-Co-Pd などが挙げられる。2種以上の金属は、固溶状態にある合金であっても、固溶状態に無い共晶体であってもよく、合金と共晶体が共存していてもよい。このような複合金属微粒子は、金属の酸化やイオン化が抑制されるため、複合金属微粒子の粒子成長等が抑制され、複合金属微粒子の耐腐食性が高く、導電性、光透過率の低下が小さいなど信頼性に優れている。

[0014]

このような導電性金属微粒子の平均粒径は、1~200nm、好ましくは2~70nmの範囲にあることが望ましい。導電性微粒子の平均粒径が200nmを越えると、金属による光の吸収が大きくなり、粒子層の光透過率が低下するとともにヘーズが大きくなる。このため得られる被膜付基材を、たとえば陰極線管の前面板として用いると、表示画像の解像度が低下することがある。また、導電性微粒子の平均粒径が1nm未満の場合には粒子層の表面抵抗が急激に大きくなるため、本発明の目的を達成しうる程度の低抵抗値を有する被膜を得ることができないこともある

このような導電性微粒子は、以下のような公知の方法によって得ることができるが、これに限定されるものではない。

[0015]

例えば、アルコール・水混合溶媒中で、前記1種または2種以上の金属の塩を 還元することによって得ることができる。このとき、必要に応じて還元剤を添加 してもよく、還元剤としては、硫酸第1鉄、クエン酸3ナトリウム、酒石酸、水 素化ホウ素ナトリウム、次亜リン酸ナトリウムなどが挙げられる。また、圧力容 器中で約100℃以上の温度で加熱処理してもよい。

「シリカ粒子〕

本発明では、前記導電性微粒子とともに、シリカ粒子が使用される。

[0016]

このようにシリカ粒子と併用することで、得られる導電性被膜の導電性を向上 させることが可能となる。このように、導電性が向上する理由は定かではないも のの、導電性微粒子がシリカ粒子に沿って粒子同士が連結する傾向があり、この ため粒子間の導通しやすくなり、導電性が向上するものと思料される。

本発明で用いられるシリカ粒子(後述する連結している場合は、一次粒子)は 、平均粒子径が4~200nm、さらには5~100nmの範囲にあることが好ましい。

[0017]

シリカ粒子の平均粒子径が前記範囲の下限未満の場合は、得ることが困難であ り、得られたとしても導電性微粒子の周囲に凝集したり、導電性微粒子間隙に存 在するようになるので、導電性を阻害することがある。

シリカ粒子の平均粒子径が前記範囲の上限を越えると、透明導電性被膜のヘーズが悪化する傾向にある。

[0018]

また使用されるシリカ粒子の平均粒子径 (Ps) は導電性微粒子の平均粒径 (Pc) よりも大きいことが好ましい。具体的には、 (Ps) / (Pc)が1.2以上、好ましくは1.5以上であることが望ましい。このようにシリカ粒子の平均粒子径が導電性微粒子の平均粒径よりも大きいと、シリカ粒子の周囲に導電性微粒子が配列し、導電性微粒子の接触あるいは連結が促進され、導電性が向上する効果が得られる。

[0019]

本発明で用いられるシリカ粒子は、前記シリカ粒子が平均連結数で2~10個が、さらには3~8個が鎖状に連結したシリカ粒子群であることが好ましい。

このようなシリカ粒子群を用いると、導電性微粒子層中で、導電性微粒子がシ リカ粒子群に沿って鎖状に連結する傾向があり、このため特に、導電性が向上(得られる透明導電性被膜の表面抵抗が低下)する傾向が顕著である。

[0020]

本発明で使用されるシリカ粒子の製造方法は平均粒子径が上記範囲にあれば特に制限はなく従来公知の方法を採用することができる。特に本願出願人の出願による特開昭63-45114号公報、特開昭63-64911号公報等に開示したシリカゾルはシリカ粒子径が均一であり、安定性に優れているので好適に用いることができる。

[0021]

また、鎖状に連結したシリカ粒子群も、従来公知の方法で製造することが可能であり、例えば、単分散のシリカ粒子分散液の濃度、あるいはpHを調節し、例えば100℃以上の高温で水熱処理することによって得ることができる。このとき、必要に応じてバインダー成分を添加して粒子の連結を促進することもできる。また、本願出願人の出願による特開平11-61043号公報に開示した短繊維状シリカ等も好適に用いることができる。

[0022]

以上の方法で得られたシリカ粒子群は、必要に応じて分級等して用いることもできる。

このようなシリカ粒子中のアルカリの含有量は、M(M:アルカリ金属)として1000ppm以下、さらには200ppm以下、特に100ppm以下の範囲にあることが好ましい。

[0023]

シリカ粒子中のアルカリの含有量がM(M:アルカリ金属)として1000ppmを越えると、得られる透明導電性被膜はアルカリによる導電性阻害等の悪影響を伴うことがある。

このようなアルカリ含有量の低いシリカ粒子は、得られたシリカゾルを必要に応じてイオン交換樹脂等により処理することによって得ることができる。このような脱アルカリしたシリカゾル、あるいはアルカリを含まない原料を用いて得られるシリカゾルは、アルカリの含有量が小さいので、得られる透明導電性被膜はアルカリによる導電性の阻害等の悪影響が低減される。

[0024]

また、導電性微粒子層中の導電性微粒子重量 (WA) とシリカ粒子重量 (WB) との重量比 (WB) / (WA) が $0.01\sim0.4$ 、 さらには $0.05\sim0.3$ の範囲 にあることが好ましい。

前記重量比が前記範囲下限未満の場合は、シリカ粒子、シリカ粒子群が少ないために基材と密着性の向上、あるいは得られる透明導電性被膜の強度向上など本発明の効果が得られないことがある。また、導電性の向上効果が得られないことがある。

[0025]

前記重量比が前記範囲の上限を越えると絶縁性粒子であるシリカ粒子が多すぎ、一方導電性微粒子の割合が少なすぎて導電性が低下することがある。

[極性溶媒]

本発明で用いられる極性溶媒としては、

水;メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、ジアセトンアルコ

ール、フルフリルアルコール、テトラヒドロフルフリルアルコール、エチレングリコール、ヘキシレングリコールなどのアルコール類;酢酸メチルエステル、酢酸エチルエステルなどのエステル類;ジエチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテルなどのエーテル類;アセトン、メチルエチルケトン、アセチルアセトン、アセト酢酸エステルなどのケトン類などが挙げられる。これらは単独で使用してもよく、また2種以上混合して使用してもよい。

[塗布液組成]

このような透明導電性被膜形成用塗布液には、金属微粒子が、0.05~5重量%、好ましくは0.1~2重量%の量で含まれていることが望ましい。

[0026]

さらに、透明導電性被膜形成用塗布液には、上記金属微粒子以外の導電性微粒 子が含まれていてもよい。

このような導電性微粒子としては、公知の透明導電性無機酸化物微粒子あるい は微粒子カーボンなどを用いることができる。

透明導電性無機酸化物微粒子としては、たとえば酸化錫、Sb、FまたはPがドーピングざれた酸化錫、酸化インジウム、SnまたはFがドーピングされた酸化インジウム、酸化アンチモン、低次酸化チタンなどが挙げられる。

[0027]

これらの導電性無機酸化物微粒子の平均粒径は、1~200nm、好ましくは 2~150nmの範囲にあることが好ましい。

シリカ粒子(透明導電性無機酸化物微粒子が含まれている場合はシリカ粒子との合計量)は、前記金属微粒子1重量部当たり、0.01~0、4重量部となるように含まれていればよい。この量が前記範囲を超える場合は、前記したシリカや大力の周囲に金属微粒子が配列して導電性を向上させる効果が得られないことがある。

[0028]

このような導電性無機酸化物微粒子を含有すると、金属微粒子とシリカ粒子で

透明導電性微粒子層を形成した場合と比較してより透明性に優れた透明導電性微粒子層を形成することができる。また透明導電性微粒子を含有することによって、安価に透明導電性被膜付基材を製造することができる。

さらに透明導電性被膜形成用塗布液には、可視光の広い波長領域において可視 光の透過率が一定になるように、染料、顔料などが添加されていてもよい。

[0029]

本発明で用いられる透明導電性被膜形成用塗布液中の固形分濃度(金属微粒子とシリカ粒子と、必要に応じて添加される金属微粒子以外の導電性微粒子、染料、顔料などの添加剤の総量)は、液の流動性、塗布液中の金属微粒子などの粒状成分の分散性などの点から、15重量%以下、好ましくは0.15~5重量%であることが好ましい。

[0030]

本発明に係る透明導電性被膜形成用塗布液には、被膜形成後の導電性微粒子のバインダーとして作用するマトリックス成分が含まれていてもよい。このようなマトリックス成分としては、シリカからなるものが好ましく、具体的には、アルコキシシランなどの有機ケイ素化合物の加水分解重縮合物またはアルカリ金属ケイ酸塩水溶液を脱アルカリして得られるケイ酸重縮合物、あるいは塗料用樹脂などが挙げられる。このマトリックスは、前記金属微粒子、シリカ粒子、前記透明導電性微粒子の合計1重量部当たり、0.01~0.5重量部、好ましくは0.03~0.3重量部の量で含まれていればよい。

[0031]

このようなマトリックス成分は、透明導電性被膜形成用塗布液中に、0.1~2重量%、好ましくは0.01~1重量%の量で含まれていることが望ましい。

また、金属微粒子の分散性を向上させるため、透明導電性被膜形成用塗布液中に有機系安定剤が含まれていてもよい。このような有機系安定剤として具体的には、ゼラチン、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタール酸、アジピン酸、セバシン酸、マレイン酸、フマル酸、フタル酸、クエン酸などの多価カルボン酸およびその塩、あるいはこれらの混合物などが挙げられる。

[0032]

このような有機系安定剤は、金属微粒子1重量部に対し、0.005~0.5重量部、好ましくは0.01~0.2重量部含まれていればよい。有機系安定剤の量が0.005重量部未満の場合は充分な分散性が得られず、0.5重量部を超えて高い場合は導電性が阻害されることがある。

透明導電性被膜付基材

次に、本発明に係る透明導電性被膜付基材について具体的に説明する。

[0033]

本発明に係る透明導電性被膜付基材では、前記したような平均粒子径が1~2 00nmである導電性微粒子と、平均粒子径が4~200nmであるシリカ粒子 とを含む透明導電性微粒子層が、ガラス、プラスチック、セラミックなどからな るフィルム、シートあるいはその他の成形体などの基材上に形成されている。

[透明導電性微粒子層]

透明導電性微粒子層の膜厚は、約5~200nm、好ましくは10~150nmの範囲にあることが好ましく、この範囲の膜厚であれば電磁遮蔽効果に優れた透明導電性被膜付基材を得ることができる。

[0034]

このような透明導電性微粒子層には、必要に応じて、上記金属微粒子、シリカ 粒子以外に金属微粒子以外の導電性微粒子、マトリックス成分、有機系安定剤を 含んでいてもよく、具体的には、前記と同様のものが挙げられる。

[透明被膜]

本発明に係る透明導電性被膜付基材では、前記透明導電性微粒子層の上に、前記透明導電性微粒子層よりも屈折率の低い透明被膜が形成されている。

[0035]

形成される透明被膜の膜厚は、50~300nm、好ましくは80~200nmの範囲にあることが好ましい。

このような透明被膜は、たとえば、シリカ、チタニア、ジルコニアなどの無機酸化物、およびこれらの複合酸化物などから形成される。本発明では、透明被膜として、特に加水分解性有機ケイ素化合物の加水分解重縮合物、またはアルカリ

金属ケイ酸塩水溶液を脱アルカリして得られるケイ酸重縮合物からなるシリカ系 被膜が好ましい。このような透明被膜が形成された透明導電性被膜付基材は、反 射防止性能に優れている。

[0036]

また、上記透明被膜中には、必要に応じて、フッ化マグネシウムなどの低屈折 率材料で構成された微粒子、染料、顔料などの添加剤を含まれていてもよい。

透明導電性被膜付基材の製造方法

次に、透明導電性被膜付基材の製造方法について説明する。

本発明に用いる透明導電性被膜付基材は、前記透明導電性被膜形成用塗布液を 基材上に塗布・乾燥して透明導電性微粒子層を形成し、次いで該微粒子層上に透 明被膜形成用塗布液を塗布して前記透明導電性微粒子層上に該微粒子層よりも屈 折率の低い透明被膜を形成することによって製造することができる。

[0037]

[透明導電性微粒子層の形成]

透明導電性微粒子層を形成する方法としては、たとえば、透明導電性被膜形成 用塗布液をディッピング法、スピナー法、スプレー法、ロールコーター法、フレ キソ印刷法などの方法で、基材上に塗布したのち、常温~約90℃の範囲の温度 で乾燥する。

[0038]

透明導電性被膜形成用塗布液中に上記のようなマトリックス形成成分が含まれている場合には、マトリックス形成成分の硬化処理を行ってもよい。

硬化処理としては、以下のような方法が挙げられる。

①加熱硬化

乾燥後の塗膜を100℃以上で加熱して、マトリックス成分を硬化させる。

[0039]

②電磁波硬化

塗布工程または乾燥工程の後に、あるいは乾燥工程中に、塗膜に可視光線より も波長の短い電磁波を照射して、マトリックス成分を硬化させる。

③ガス硬化

・塗布工程または乾燥工程の後に、あるいは乾燥工程中に、塗膜をマトリックス 形成成分の硬化反応を促進するアンモニアなどのガス雰囲気中に晒すことによっ て、マトリックス形成成分を硬化させる。

[0040]

上記のような方法によって形成された透明導電性微粒子層の膜厚は、約50~200nmの範囲が好ましく、この範囲の膜厚であれば電磁遮蔽効果に優れた透明導電性被膜付基材を得ることができる。

[透明被膜の形成]

本発明では、上記のようにして形成された透明導電性微粒子層の上に、該微粒 子層よりも屈折率の低い透明被膜を形成する。

[0041]

透明被膜の膜厚は、50~300nm、さらには80~200nmの範囲であることが好ましく、このような範囲の膜厚であると優れた反射防止性を発揮する。 透明被膜の形成方法としては、特に制限はなく、この透明被膜の材質に応じて、真空蒸発法、スパッタリング法、イオンプレーティング法などの乾式薄膜形成方法、あるいは上述したようなディッピング法、スピナー法、スプレー法、ロールコーター法、フレキソ印刷法などの湿式薄膜形成方法を採用することができる。

[0042]

上記透明被膜を湿式薄膜形成方法で形成する場合、従来公知の透明被膜形成用 塗布液を用いることができる。このような透明被膜形成用塗布液としては、具体 的に、シリカ、チタニア、ジルコニアなどの無機酸化物、またはこれらの複合酸 化物を透明被膜形成成分として含む塗布液が用いられる。

本発明では、透明被膜形成用塗布液として加水分解性有機ケイ素化合物の加水分解重縮合物、またはアルカリ金属ケイ酸塩水溶液を脱アルカリして得られるケイ酸液を含むシリカ系透明被膜形成用塗布液が好ましく、特に下記一般式[1]で表されるアルコキシシランの加水分解重縮合物を含有していることが好ましい。このような塗布液から形成されるシリカ系被膜は、金属微粒子とシリカ粒子とからなる導電性微粒子層よりも屈折率が小さく、得られる透明被膜付基材は反射

防止性に優れている。

[0043]

また、このようなシリカ系透明被膜形成用塗布液は、導電性微粒子層にシリカ 粒子が含まれているのでシリカ粒子によって形成される空隙に沿って導電性微粒 子層に進入するとともに、シリカ粒子や基材と結合し易いために、得られる透明 導電性被膜は強度に優れ、また基板に到達して硬化するため密着性に優れている

[0044]

 $R_a Si(OR')_{4-a}$ [1]

(式中、Rはビニル基、アリール基、アクリル基、炭素数 $1 \sim 8$ のアルキル基、水素原子またはハロゲン原子であり、R'はビニル基、アリール基、アクリル基、炭系数 $1 \sim 8$ のアルキル基、 $-C_2H_4OC_nH_{2n+1}$ $(n=1\sim 4)$ または水素原子であり、a は $1 \sim 3$ の整数である。)

このようなアルコキシランとしては、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトライソプロポキシシラン、テトラブトキシシラン、テトラオクチルシラン、メチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、メチルトリイソプロポキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、ジメチルジメトキシシランなどが挙げられる。

[0045]

上記のアルコキシシランの1種または2種以上を、たとえば水ーアルコール混合溶媒中で酸触媒の存在下、加水分解すると、アルコキシシランの加水分解重縮合物を含む透明被膜形成用塗布液が得られる。このような塗布液中に含まれる被膜形成成分の濃度は、酸化物換算で0.5~2.0重量%であることが好ましい。

さらにまた、本発明で使用される透明被膜形成用塗布液には、フッ化マグネシウムなどの低屈折率材料で構成された微粒子、透明被膜の透明度および反射防止性能を阻害しない程度に少量の導電性微粒子および/または染料または顔料などの添加剤が含まれていてもよい。

[0046]

本発明では、このような透明被膜形成用塗布液を塗布して形成した被膜を、乾

燥時、または乾燥後に、150℃以上で加熱するか、未硬化の被膜に可視光線よりも波長の短い紫外線、電子線、X線、γ線などの電磁波を照射するか、あるいはアンモニアなどの活性ガス雰囲気中に晒してもよい。このようにすると、被膜形成成分の硬化が促進され、得られる透明被膜の硬度が高くなる。

[0047]

表示装置

本発明に係る透明導電性被膜付基材は、電磁遮蔽に必要な10²~10⁴Ω/口程度の表面抵抗を有し、かつ可視光領域および近赤外領域で充分な反射防止性能を有する透明導電性被膜付基材は、表示装置の前面板として好適に用いられる。

本発明に係る表示装置は、ブラウン管(CRT)、蛍光表示管(FIP)、プラズマディスプレイ(PDP)、液晶用ディスプレイ(LCD)などのような電気的に画像を表示する装置であり、上記のような導電性微粒子とシリカ粒子からなる透明導電性微粒子層を設けた透明導電性被膜付基材で構成された前面板を備えている。

[0048]

このため、前面板は耐擦傷性に優れ、容易に擦り傷等がついて表示画像が見に くくなることもない。また、本発明に係る表示装置では、表面抵抗を下げること ができるので、電磁波、およびこの電磁波の放出に伴って生じる電磁場を効果的 に遮蔽することができる。

また、表示装置の前面板で反射光が生じると、この反射光によって表示画像が 見にくくなるが、本発明に係る表示装置では、前面板が可視光領域および近赤外 領域で充分な反射防止性能を有する透明導電性被膜付基材で構成されているので 、このような反射光を効果的に防止することができる。

[0049]

【発明の効果】

本発明によれば、導電性微粒子とともにシリカ粒子を含んでいるので、低表面抵抗で、帯電防止性および電磁遮蔽性に優れるとともに、強度や基材との密着性にも優れた透明導電性被膜を形成しうる透明導電性被膜形成用塗布液を提供することができる。

[0050]

また、本発明によれば、基材と、基材上の導電性微粒子とシリカ粒子とを含む 透明導電性微粒子層と、該透明導電性微粒子層上に設けられ、該透明導電性微粒子層よりも屈折率が低い透明被膜とからなり、基材との密着性、膜の強度および 導電性等に優れた透明導電性被膜付基材、および該透明導電性被膜付基材で構成 された前面板を備え、透明導電性被膜が該前面板の外表面に形成された表示装置 を提供することができる。

[0051]

【実施例】

以下、本発明を実施例により説明するが、本発明はこれら実施例に限定される ものではない。

[0052]

【実施例1】

シリカ粒子(A)分散液の調製

シリカゾル(触媒化成工業(株)製:SI-550、平均粒子径5nm、SiO2濃度20重量%、シリカ中Na:2700ppm)2000gにイオン交換水6000gを加え、ついで陽イオン交換樹脂(三菱化学(株)製:SK-1BH)400gを添加し、1時間撹拌して脱アルカリ処理した。ついで陽イオン交換樹脂を分離した後、陰イオン交換樹脂(三菱化学(株)製:SANUPC)400gを添加し、1時間撹拌して脱アニオン処理した。

[0053]

ついで、再び陽イオン交換樹脂(三菱化学(株)製:SK-1BH)400gを添加し、1時間撹拌して脱アルカリ処理して SiO_2 濃度5重量%のシリカ粒子(A)分散液を調製した。シリカ粒子中の<math>Na含有量は200ppmであった。

金属微粒子(1)分散液の調製

純水100gに、あらかじめクエン酸3ナトリウムを得られる金属微粒子1重量部当たり0.01重量部となるように加え、これに合計金属換算で濃度が10重量%となり、AgとPdの重量比が8/2となるように硝酸銀および硝酸パラジウム水溶液を加え、さらに硝酸銀および硝酸パラジウムの合計モル数と等モル数

の硫酸第一鉄の水溶液を添加し、窒素雰囲気下で1時間攪拌して複合金属微粒子の分散液を得た。得られた分散液は遠心分離器により水洗して不純物を除去した後、水に分散させて金属微粒子(1)分散液を調製した。このとき、平均粒子径は8 n m、濃度10重量%であった。

[0054]

透明被膜形成用塗布液の調製

正珪酸エチル(SiO_2 : 28重量%)50g、エタノール194.6g、濃硝酸1.4g および純水34gの混合溶液を室温で5時間攪拌して SiO_2 濃度5重量%の透明被膜形成成分を含む液を調製した。ついで、エタノール/ブタノール/ジアセトンアルコール/イソプロパノール(2:1:1:5重量混合比)の混合溶媒を加え、 SiO_2 濃度1重量%の透明被膜形成用塗布液(A)を調製した。

[0055]

透明導電性被膜形成用塗布液(1)の調製

金属微粒子(1)分散液とシリカ粒子(A)分散液と極性溶媒(水:82重量%、ブチルセルソルブ:16重量%、N-メチル-2-ピロリドン2重量%)とをWB/WA 重量比が0.15となるように混合し、固形分濃度0.4重量%の透明導電性被膜形成用塗布液(1)を調製した。

[0056]

透明導電性被膜付基材(1)の製造

ブラウン管用パネルガラス(14")の表面を40℃で保持しながら、スピナー 法で100rpm、90秒の条件で上記透明導電性被膜形成用塗布液(1)を塗布し乾燥した。次いで、透明導電性微粒子層上に、同じように、スピナー法で100rpm、90秒の条件で透明被膜形成用塗布液を塗布・乾燥し、160℃で30分間 焼成して透明導電性被膜付基材(1)を得た。

[0057]

これらの透明導電性被膜付基材の表面抵抗を表面抵抗計(三菱油化(株)製:LOR ESTA)で測定し、ヘーズをヘーズコンピューター(日本電色(株)製:3000A)で測定した。反射率は反射率計(大塚電子(株)製:MCPD-2000)を用いて測定し、波長400~700mmの範囲で反射率が最も低い波長のでの反射率をボトム反射率と

して、波長400~700mmの範囲での反射率の平均値を視感反射率としてこれを表示した。

[0058]

さらに、密着性および膜強度を以下の方法および評価基準で評価し、結果を表 1に示す。

密着性(消しゴム強度)

反射防止膜付基材 (F-1)の反射防止膜上に消しゴム (ライオン (株) 製:1 K) をセットし、1±0.1 Kgの荷重をかけ、約25mmのストロークで25往 復させた。このとき発生する削り屑は、その都度高圧エアーで除去した。

[0059]

消しゴムを25往復させた後、1000ルックスの照明下で、反射防止膜表面から45cm離れて表面の目視観察を行った。

A:引っ掻き傷が全く観察されない。

B: 蛍光灯下で反射色が変化(紫色から赤色へ)。

C: 蛍光灯下で反射色がなく傷が観察される。

[0060]

D:下地(基材)が見える。

膜強度の測定(スクラッチ強度)

反射防止膜付基材 (F-1)の反射防止膜上に標準試験針 ((株)ロックウェル製 : 硬度HRC-60、 ϕ 0.5 mm)をセットし、 1 ± 0.3 K g の荷重をかけ、3 0 ~ 4 0 mmのストロークで掃引した。掃引した後、1 0 0 0 ルックス照明下、被膜表面から 4 5 c m離れて表面の観察を行った。

[0061]

A:引っ掻き傷が全く観察されない。

B: 断続的に筋条傷が観察される。

C:浅く連続した筋条傷が観察される。

D:明瞭に連続した筋条傷が観察される。

[0062]

【実施例2】

透明導電性被膜形成用塗布液(2)の調製

実施例1において、金属微粒子(1)分散液とシリカ粒子(A)分散液と前記極性溶媒とを、WB/WA重量比が0.05となるように混合した以外は同様にして固形分濃度0.4重量%の透明導電性被膜形成用塗布液(2)を調製した。

[0063]

透明導電性被膜付基材(2)の製造

実施例1において、透明導電性被膜形成用塗布液(2)を用いた以外は同様にして透明導電性被膜付基材(2)を得た。

得られた透明導電性被膜付基材(2)の表面抵抗を表面抵抗計、ヘーズ、ボトム 反射率、視感反射率および鉛筆硬度、密着性を評価した。

[0064]

結果を表1に示す。

[0065]

【実施例3】

透明導電性被膜形成用塗布液(3)の調製

実施例1において、金属微粒子(1)分散液とシリカ粒子(A)分散液と極性溶媒とを、WB/WA重量比が0.25となるように混合した以外は同様にして固形分濃度0.4重量%の透明導電性被膜形成用塗布液(3)を調製した。

[0066]

透明導電性被膜付基材(3)の製造

実施例1において、透明導電性被膜形成用塗布液(3)を用いた以外は同様にして透明導電性被膜付基材(3)を得た。

得られた透明導電性被膜付基材(3)の表面抵抗を表面抵抗計、ヘーズ、ボトム 反射率、視感反射率および鉛筆硬度、密着性を評価した。

[0067]

結果を表1に示す。

[0068]

【実施例4】

シリカ粒子(B)分散液の調製

実施例1と同様にしてシリカ粒子(A)分散液を調製した。ついで、希アンモニア水にて分散液のpHを8に調製し、オートクレーブにて、150℃で16時間処理した。ついで、室温で陽イオン交換樹脂を添加して1時間撹拌して脱アルカリ処理し、陽イオン交換樹脂を分離した後、陰イオン交換樹脂を添加して1時間撹拌して脱アニオン処理してSiO2濃度5重量%のシリカ粒子(B)分散液を調製した。シリカ粒子は単分散しており、シリカ粒子中のNa含有量は100ppmであった。

[0069]

透明導電性被膜形成用塗布液(4)の調製

実施例1において、シリカ粒子(B)分散液を用いた以外は同様にして固形分濃度0.4重量%の透明導電性被膜形成用塗布液(4)を調製した。

透明導電性被膜付基材(4)の製造

実施例1において、透明導電性被膜形成用塗布液(4)を用いた以外は同様にして透明導電性被膜付基材(4)を得た。

[0070]

得られた透明導電性被膜付基材(4)の表面抵抗を表面抵抗計、ヘーズ、ボトム 反射率、視感反射率および鉛筆硬度、密着性を評価した。結果を表1に示す。

[0071]

【実施例5】

シリカ粒子(C)分散液の調製

[0072]

透明導電性被膜形成用塗布液(5)の調製

実施例1において、シリカ粒子(C)分散液を用いた以外は同様にして固形分濃度0.4重量%の透明導電性被膜形成用塗布液(5)を調製した。

透明導電性被膜付基材(5)の製造

実施例1において、透明導電性被膜形成用塗布液(5)を用いた以外は同様にして透明導電性被膜付基材(5)を得た。

[0073]

得られた透明導電性被膜付基材(5)の表面抵抗を表面抵抗計、ヘーズ、ボトム 反射率、視感反射率および鉛筆硬度、密着性を評価した。

結果を表1に示す。

[0074]

【実施例6】

透明導電性被膜形成用塗布液(6)の調製

実施例5において、金属微粒子(1)分散液とシリカ粒子(C)分散液と前記極性溶媒とを、WB/WA重量比が0.05となるように混合した以外は同様にして固形分濃度0.4 重量%の透明導電性被膜形成用塗布液(6)を調製した。

[0075]

透明導電性被膜付基材(6)の製造

実施例1において、透明導電性被膜形成用塗布液(6)を用いた以外は同様にして透明導電性被膜付基材(6)を得た。

得られた透明導電性被膜付基材(6)の表面抵抗を表面抵抗計、ヘーズ、ボトム 反射率、視感反射率および鉛筆硬度、密着性を評価した。結果を表1に示す。

[0076]

【実施例7】

透明導電性被膜形成用塗布液(7)の調製

実施例 5 において、金属微粒子(1)分散液とシリカ粒子(C)分散液と極性溶媒とを、WB/WA重量比が 0.2 5 となるように混合した以外は同様にして固形分濃度 0.4 重量%の透明導電性被膜形成用塗布液(7)を調製した。

[0077]

透明導電性被膜付基材(7)の製造

実施例1において、透明導電性被膜形成用塗布液(7)を用いた以外は同様にして透明導電性被膜付基材(7)を得た。

得られた透明導電性被膜付基材(7)の表面抵抗を表面抵抗計、ヘーズ、ボトム 反射率、視感反射率および鉛筆硬度、密着性を評価した。結果を表1に示す。

[0078]

【実施例8】

金属微粒子(2)分散液の調製

実施例1において、AgとPdの重量比が6/4となるように硝酸銀および硝酸パラジウム水溶液を加えた以外は同様にして金属微粒子(2)分散液を調製した。このとき、平均粒子径は8 n m、濃度10重量%であった。

[0079]

透明導電性被膜形成用塗布液(8)の調製

実施例 5 において、金属微粒子(1)分散液を用いた以外は同様にして固形分濃度 0.4 重量%の透明導電性被膜形成用塗布液(8)を調製した。

透明導電性被膜付基材(8)の製造

実施例1において、透明導電性被膜形成用塗布液(8)を用いた以外は同様にして透明導電性被膜付基材(8)を得た。

[0080]

得られた透明導電性被膜付基材(8)の表面抵抗を表面抵抗計、ヘーズ、ボトム 反射率、視感反射率および鉛筆硬度、密着性を評価した。結果を表1に示す。

[0081]

【比較例1】

透明導電性被膜形成用塗布液(R-1)の調製

実施例1において、金属微粒子(1)分散液と極性溶媒(水:82重量%、ブチルセルソルブ:16重量%、N-メチル-2-ピロリドン2重量%)とを混合し、固形分濃度0.4重量%の透明導電性被膜形成用塗布液(R-1)を調製した。

[0082]

透明導電性被膜付基材(R-1)の製造

実施例1において、透明導電性被膜形成用塗布液(R-1)を用いた以外は同様に

して透明導電性被膜付基材(R-1)を得た。

得られた透明導電性被膜付基材(R-1)の表面抵抗を表面抵抗計、ヘーズ、ボトム反射率、視感反射率および鉛筆硬度、密着性を評価した。結果を表1に示す。

[0083]

【比較例2】

シリカ粒子(D)分散液の調製

実施例1において、シリカゾル(触媒化成工業(株)製:SS-300、平均粒子径300nm、 SiO_2 濃度20重量%、シリカ中Na:1900ppm)を用いた以外は同様にして SiO_2 濃度5重量%のシリカ粒子(D)分散液を調製した。シリカ粒子中のNa含有量は100ppmであった。

[0084]

透明導電性被膜形成用塗布液(R-2)の調製

実施例1において、シリカ粒子(D)分散液を用いた以外は同様にして固形分濃度0.4重量%の透明導電性被膜形成用塗布液(R-2)を調製した。

透明導電性被膜付基材(R-2)の製造

実施例1において、透明導電性被膜形成用塗布液(R-2)を用いた以外は同様にして透明導電性被膜付基材(R-2)を得た。

[0085]

得られた透明導電性被膜付基材(R-2)の表面抵抗を表面抵抗計、ヘーズ、ボトム反射率、視感反射率および鉛筆硬度、密着性を評価した。結果を表1に示す。

[0086]

【表1】

※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※				電性被膜形成用塗布液	山物市沃						路径段	\$ \$ \$ \$ \$ \$ \$ \$ \$ \$ \$ \$ \$ \$ \$ \$ \$ \$ \$			
S - N W 4 W	金属微粒子	7		シナ	シリカ粒子		護康	編集件	一番照	配着性	原強度	表面	4.44	視感反	,Y-7
S - 12 12 12 12	種類一平	中花	形状	平均	中西	WB/WA		数粒子	被赎			英花			
- ~ ~ ~ ~ ~ ~	犎	粒子径			編結数数					近に元素を表	スクラッチ発展	D/0	反射率	反射率	
- 2 6 4 5		E C		mu mu			wt%	nm m	nn mu	X	X :] }	%	8	8
	Ag/Pd (1)	8	単分散 (A)	5	1	0.15	0.4	20	08	٧	¥	007	0.3	0.5	0.
		8	単分散 (♠)	ഗ	t	0.05	0.4	20	08	B	ø.	550	0.2	0.5	0.1
		80	单分散 (A)	ഗ	ı	0.25	0.4	20	80	¥	∢	006	0.5	0.7	0.1
\vdash		8	单分散 (B)	10	ı	0.15	0.4	50	80	٧	∢	700	0.3	9'0	0.1
_		8	海 (C)	10	3	0.15	0.4	20	80	V	A	680	0.3	0.5	0.1
		8	海数 (C)	10	3	0.05	0.4	20	. 08	8	8	520	0.2	9:0	0.1
実施例7 7		8	編 (C)	10	3	0.25	0.4	50	80	٧	٧	920	0.5	2'0	0.1
8	Ag/Pd (2)	8	連結 (C)	01.	3	0.15	0.4	20	80	٧	¥	800	0.3	9.0	0.1
	Ag/Pd (1)	8	1	-	1	1	0.4	20	80	ပ	၁	200	0.2	7.0	0.1
比較例2 Ag	Ag/Pd (1)	88	単分散 (D)	300	1	0.15	0.4	20	80	ပ	ပ	006	9.0	6:0	<u>.</u>

出証特2003-3047615

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 低表面抵抗で、帯電防止性および電磁遮蔽性に優れるとともに、 膜の強度や基材との密着性に優れた透明導電性被膜を形成しうる透明導電性被膜 形成用塗布液および該透明導電性被膜が形成された表示装置を提供する。

【解決手段】 平均粒子径が1~200nmである導電性微粒子と、平均粒子径が4~200nmであるシリカ粒子と極性溶媒とを含むことを特徴とする透明導電性被膜形成用塗布液。前記シリカ粒子が、平均連結数で2~10個鎖状に連結した鎖状シリカ粒子群である。前記シリカ粒子のアルカリの含有量がM(M:アルカリ金属) 換算で1000ppm以下の範囲にある。基材と、基材上の平均粒子径が1~200nmであるシリカ粒子および/またはシリカ粒子が平均連結数で2~10個鎖状に連結したシリカ粒子および/またはシリカ粒子が平均連結数で2~10個鎖状に連結したシリカ粒子群とを含む透明導電性微粒子層と、該透明導電性微粒子層上に設けられ、該透明導電性微粒子層よりも屈折率が低い透明被膜とからなることを特徴とする透明導電性被膜付基材。

【選択図】 なし

出願人履歷情報

識別番号

[000190024]

1. 変更年月日 1997年 8月26日

[変更理由] 住所変更

住 所 神奈川県川崎市幸区堀川町580番地

氏 名 触媒化成工業株式会社